

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-092611**
 (43)Date of publication of application : **07.04.1995**

(51)Int.Cl.

G03C 1/79
 B29C 47/06
 B32B 27/10
 B32B 27/20
 D21H 19/38
 G03C 1/76
 G03C 1/775

(21)Application number : **05-287173**

(71)Applicant : **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
 SHOWA DENKO KK**

(22)Date of filing : **17.11.1993**

(72)Inventor : **NODA TORU
 TSUBAKI MASAYUKI**

(30)Priority

Priority number : **04309858** Priority date : **19.11.1992** Priority country : **JP**
05 18960 **05.02.1993** **JP**

(54) POLYOLEFIN RESIN-COATED PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the excellent smoothness by using a base paper having specified center face average surface roughness in the paper making direction at a specified cutoff value and using a polyolefin resin containing a titanium dioxide pigment resin compsn. comprising the resin concerned a titanium dioxide pigment.

CONSTITUTION: This polyolefin resin-coated paper consists of paper essentially comprising natural pulp as the base paper the one surface of which is coated with a polyolefin resin A. The base paper has $\leq 1.4\mu\text{m}$ center face average roughness SRa in the paper making direction at 0.8mm cutoff value measured by a contact probe-type three-dimensional surface roughness meter (the center face average roughness in the paper making direction is called as the center face average roughness). Further, the polyolefin resin A is a titanium dioxide pigment resin compsn. consisting of at least a polyolefin resin and a titanium dioxide pigment. Moreover, the resin A contains a titanium dioxide pigment resin compsn. produced by using a continuous kneader-extruder having a mechanism to knead the compsn. between a rotating disk and a fixed disk.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **11.10.2000**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3328396**

[Date of registration] **12.07.2002**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

12.07.2005

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-92611

(43)公開日 平成7年(1995)4月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 C 1/79				
B 29 C 47/06		8016-4F		
B 32 B 27/10		8413-4F		
27/20	A 8413-4F			
		7199-3B	D 21 H 1/22	B
			審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全14頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-287173

(22)出願日 平成5年(1993)11月17日

(31)優先権主張番号 特願平4-309858

(32)優先日 平4(1992)11月19日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平5-18960

(32)優先日 平5(1993)2月5日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 野田 徹

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱

製紙株式会社内

(72)発明者 植 正行

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱

製紙株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂被覆紙

(57)【要約】

【目的】 剥離むらの発生及びピット状の細孔の発生が顕著に抑制された、表面欠陥のない平滑性に優れたポリオレフィン樹脂被覆紙、特に画像材料用支持体用途に好適なポリオレフィン樹脂被覆紙を提供することを目的とする。

【構成】 基紙の一方の面をポリオレフィン樹脂(A)で被覆したポリオレフィン樹脂被覆紙において、基紙は触針式3次元表面粗さ計を用いて測定される中心面平均粗さが特定値以下のものであり、かつポリオレフィン樹脂(A)は回転円板と固定円板との間で混練する機構を有する連続混練押し出し機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物を含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂被覆紙。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然パルプを主成分とする紙を基質として、その一方の紙基質面がポリオレフィン樹脂(A)で被覆されたポリオレフィン樹脂被覆紙において、基質たる紙は、触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの抄紙方向の中心面平均粗さSR_aが1.4μm以下のものであり、更にポリオレフィン樹脂(A)は、少なくともポリオレフィン樹脂と二酸化チタン顔料とから成る二酸化チタン顔料樹脂組成物であって、且つ回転円板と固定円板との間で混練する機構を有する連続混練押し出し機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物を含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項2】 ポリオレフィン樹脂(A)が、ポリエチレン系樹脂である請求項1記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項3】 ポリエチレン系樹脂が、下記で規定されるヘキサン抽出量が3重量%以下である高圧法低密度ポリエチレン樹脂を含有するものである請求項2記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。ヘキサン抽出量：150℃で加工した、厚み約38μmのインフレーションフィルムを15cm×2.5cmの短冊に切断したサンプル約2.5gを、50℃に保ったn-ヘキサン300mlに浸漬して2時間抽出し、前後のフィルムの重量変化から抽出前の重量に対する抽出により減少した重量の割合を求め、この割合をヘキサン抽出量(%)と規定する。

【請求項4】 ヘキサン抽出量が3重量%以下である高圧法低密度ポリエチレン樹脂の含有量が、全樹脂重量に対して25重量%以上である請求項3記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項5】 連続混練押し出し機が、シリンドラ内で回転してその軸方向に流体を移送するように外周部にスクリューの形成された回転軸に対して、回転円板がその中心部で固着され、該回転円板の少なくとも片方の面には山と谷とが交互に放射状に形成され、この面に対向させて同軸に固定円板がシリンドラに固着され、且つ前記回転軸との間に隙間が形成されるように配置されると共に、該固定円板の前記回転円板に対向する面にも山と谷とが交互に放射状に形成され、該固定円板と前記回転軸との間を通して送り込まれた流体が、前記両円板の谷間で両円板の境界線部によって外周方向に押し出され、前記回転円板の外周部とシリンドラ内面との間を送り出されるよう構成されているものである請求項1、2、3または4記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項6】 ポリオレフィン樹脂(A)が、被覆される側とは反対側の紙基質面がフィルム形成能ある樹脂(B)で被覆されたものである請求項1、2、3、4または5記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項7】 フィルム形成能ある樹脂(B)が、ポリオレフィン樹脂である請求項6記載のポリオレフィン樹

脂被覆紙。

【請求項8】 ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン系樹脂またはポリプロピレン系樹脂である請求項7記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、天然パルプを主成分とする紙を基質として、その一方の紙基質(以下、基紙と言う)面がポリオレフィン樹脂で被覆された、剥離むらの発生及びピット状の細孔の発生が顕著に抑制された、表面欠陥のない平滑性に優れたポリオレフィン樹脂被覆紙に関するものであり、特に画像材料用途のための表面欠陥のない平滑性に優れたポリオレフィン樹脂被覆紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、天然パルプを主成分とする紙を基質としたポリオレフィン樹脂被覆紙、特に画像材料用途のためのポリオレフィン樹脂被覆紙はよく知られている。例えば、特公昭55-12584号公報には、基紙がフィルム形性能ある樹脂、好ましくはポリオレフィン樹脂で被覆された写真用支持体についての技術が開示されている。米国特許第3,501,298号明細書には基紙の両面がポリオレフィン樹脂で被覆された写真用支持体についての技術が開示されている。また、ハロゲン化銀写真感光材料の迅速写真現像処理方法が適用されて以来、基紙の両面がポリエチレン系樹脂で被覆された写真用支持体が、写真印画紙用として主に実用されており、必要に応じてその一方の画像形成側の樹脂層中には鮮鋭度を付与するために、通常二酸化チタン顔料を含有している。

【0003】 また、米国特許第4,774,224号明細書には、樹脂被覆の表面粗さが7.5マイクロインチ-AA以下である樹脂被覆紙、特に基紙の表面をポリエチレン樹脂で被覆したポリエチレン樹脂被覆紙を支持体として有する熱転写記録受像要素が提案されている。また、米国特許第4,999,335号明細書には、ポリエチレン樹脂とポリプロピレン樹脂とのブレンドから成り、ポリエチレン樹脂：ポリプロピレン系樹脂の重量比率が4:1～1:99である樹脂で基紙を被覆した樹脂被覆紙を支持体として有する熱転写記録受像要素が提案されている。

【0004】 更に特開昭63-307979号公報には、樹脂被覆紙を支持体として有するインクジェット記録用シートに関する技術が開示されている。

【0005】 しかしながら、天然パルプを主成分とする基紙の少なくとも一方の面をポリオレフィン樹脂で被覆した樹脂被覆紙、特に画像材料用支持体としてのポリオレフィン樹脂被覆紙は、依然としていくつかの点で重大な問題点を有していた。

【0006】 即ち、第一に、ポリオレフィン樹脂被覆紙は、通常走行する基紙上にポリオレフィン樹脂を溶融押し出し機を用いて、そのスリットダイからフィルム状に

流延して被覆し、加圧ロールと冷却ロールとの間で圧着し、冷却後ロールから剥離されるという一連の工程で製造される。しかし、従来のポリオレフィン樹脂被覆紙では、製造速度が速くなればなる程冷却ロールからのポリオレフィン樹脂被覆紙の剥離性が悪化し、樹脂被覆紙面上に剥離むらと呼称される幅方向の横段状のむらが発生する事である。この剥離むらが発生するとポリオレフィン樹脂被覆紙の平滑性は著しく悪化し、表面欠陥がなく優れた平滑性を要求するポリオレフィン樹脂被覆紙、特に画像材料用途のためのポリオレフィン樹脂被覆紙としては、全く不適当で商品価値のないものになるという問題点があった。

【0006】第二に、従来のポリオレフィン樹脂被覆紙では、製造速度が速くなればなる程、またポリオレフィン樹脂の被覆厚さが薄くなればなる程、ポリオレフィン樹脂被覆紙の被覆樹脂面上に梨地と呼称されるピット状の細孔が発生する事である。このピット状の細孔が発生するとポリオレフィン樹脂被覆紙の平滑性は、また著しく悪化し、表面欠陥がなく優れた平滑性を要求するポリオレフィン樹脂被覆紙、特に画像材料用途のためのポリオレフィン樹脂被覆紙としては、また全く不適当で商品価値のないものになるという問題点があった。

【0007】以上のようなポリオレフィン樹脂被覆紙、特に画像材料用途のためのポリオレフィン樹脂被覆紙の種々の問題点及び別種の欠点を排除、改良するためのいくつかの技術提案がある。ポリオレフィン樹脂被覆紙の製造時の剥離性を改良するために、ポリオレフィン樹脂中に各種の離型剤を含有させることが提案されている。例えば、特開昭60-176036号公報に記載の特定の脂肪酸アミド、同63-30841号公報に記載のポリアルキレングリコール化合物、同64-9444号公報に記載のフッ素含有ポリマー、特開平4-143748号公報に記載の α -オレフィン変性シリコーンなど各種の離型剤が提案されている。しかしながら、これらの離型剤をポリオレフィン樹脂中に含有させても、その剥離性の改良効果は極めて不十分であり、特に180m/min以上の製造速度ではほとんど、或は全く効果がないどころか、却って基紙とポリオレフィン樹脂層との接着性が悪化したり、ポリオレフィン樹脂被覆紙上に塗設される塗布層、特に画像形成層とポリオレフィン樹脂層との接着性が悪化し、膜付きが悪化するという問題点が発生した。

【0008】また、ポリオレフィン樹脂被覆紙の製造時の剥離性を改良する別種の試みとして、特公昭62-19732号公報に記載の微粗面化した冷却ロールの使用、特公平1-24292号公報に記載のフッ素系樹脂が埋め込まれた冷却ロールの使用、更には特開平1-129249号公報に記載の溶融ピークが110°C以上であり、かつメルトイソディクスが5~20g/10分である低密度ポリエチレン樹脂の使用についての技術が提案されている。しかしながら、これらの冷却ロールや樹脂を使用しても、ポリオレフィ

ン樹脂被覆紙の剥離性の改良効果は不十分であり、特に180m/min以上の製造速度では剥離性の改良効果は極めて不十分か全く効果がなかった。

【0009】一方、ポリオレフィン樹脂被覆紙の被覆樹脂面上に発生する梨地と呼称されるピット状の細孔を防止する技術については、未だ技術提案すらほとんどなく、ピット状の細孔の防止、改良には極めて困難しているのが実情である。数少ない技術提案として、特開昭59-198451号公報に記載のポリオレフィン樹脂層の二層に

分けての逐次押し出しコーティング法により、クレーター状の細孔を防止する技術が提案されているが、該技術を用いてもピット状の細孔を防止する効果は不十分であり、特に180m/min以上の製造速度ではピット状の細孔を防止する効果は極めて不十分であった。また、特開平1-303435号公報に記載のポリオレフィン樹脂層の表面粗さRaを1μm以下にし、かつ冷却ロールとバックアップロールとの線圧を特定範囲にするポリオレフィン樹脂被覆紙の製造方法により、ピット状の細孔を防止する技術が提案されているが、該技術を用いてもピット状の細孔を防止する効果は、まだ不十分であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第一の目的は、天然パルプを主成分とする紙を基質として、その一方の基紙面がポリオレフィン樹脂で被覆された、剥離むらの発生及びピット状の細孔の発生が顕著に抑制された、表面欠陥のない平滑性に優れたポリオレフィン樹脂被覆紙を提供することである。本発明の第二の目的は、天然パルプを主成分とする紙を基質として、その一方の基紙面がポリオレフィン樹脂で180m/min以上の製造速度で被覆されて、それ故に生産性が良くて経済性に優れ、かつ剥離むらの発生及びピット状の細孔の発生が顕著に抑制された、表面欠陥のない平滑性に優れたポリオレフィン樹脂被覆紙を提供することである。本発明の第三の目的は、画像材料用支持体用途のための表面欠陥のない平滑性に優れたポリオレフィン樹脂被覆紙を提供することである。本発明のその他の目的は、以下の明細書の記載から明らかとなろう。

【0011】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、天然パルプを主成分とする紙を基質として、その一方の基紙面がポリオレフィン樹脂(A)で被覆されたポリオレフィン樹脂被覆紙において、基紙が触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの抄紙方向の中心面平均粗さSRa(抄紙方向の中心面平均粗さなる語は、以下単に中心面平均粗さと略す。)が1.4μm以下のものであり、更にポリオレフィン樹脂(A)は、少なくともポリオレフィン樹脂と二酸化チタン顔料とから成る二酸化チタン顔料樹脂組成物であって、且つ回転円板と固定円板との間で混練する機構を有する連続混練

押し出し機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物を含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂被覆紙によって、本発明の目的が達成されることを見い出した。

【0012】本明細書で言う触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの中心面平均粗さSRaとは、数1で規定されるものである。

【0013】

【数1】

$$SRa = \frac{1}{Sa} \int_0^{Wx} \int_0^{Wy} |f(x, y)| dx dy$$

数1において、Wxは試料面域のX軸方向（抄紙方向）の長さを表わし、Wyは試料面域のY軸方向（抄紙方向と垂直な方向）の長さを表わし、Saは試料面域の面積を表わす。

【0014】具体的には、触針式3次元表面粗さ計及び3次元粗さ解析装置として、小坂研究所（株）製SE-3AK型機及びSPA-11型機を用い、カットオフ値0.8mm、Wx=20mm、Wy=8mm、従ってSa=160mm²の条件で求めることが出来る。なお、X軸方向のデータ処理としてはサンプリングを500点行い、Y軸方向の走査としては、17線以上行う。

【0015】本発明の目的は、天然パルプを主成分とする基紙の一方の面がポリオレフィン樹脂（A）で被覆されたポリオレフィン樹脂被覆紙において、基紙として本発明で言う中心面平均粗さSRaが1.4μm以下のものを用い、更にポリオレフィン樹脂（A）中に回転円板と固定円板との間で混練する機構を有する連続混練押し出し機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物を含有せしめることにより、相乗的に達成される事を見い出した。また、本発明の目的は、ポリオレフィン樹脂

（A）としてポリエチレン系樹脂を用い、且つポリエチレン系樹脂中に本明細書で言うヘキサン抽出量が3重量%以下である高圧法低密度ポリエチレン樹脂を含有させることにより、顕著に達成される事を見い出した。更に、本発明の目的は、連続混練押し出し機として特定構成の回転円板と固定円板との間で混練する機構を有するものを用いる事により、顕著に達成される事を見い出し、本願発明に到ったものである。

【0016】本発明の実施に用いられる天然パルプを主成分とする基紙としては、本明細書で言う中心面平均粗さSRaが1.4μm以下のものであるが、1.25μm以下のものが好ましく、1.1μm以下のものが更に好ましく、0.95μm以下のものが最も好ましい。中心面平均粗さSRaが1.4μm以下である基紙は、具体的には以下の方法を用いることにより、好ましくは以下の方法を2つ以上、更に好ましくは3つ以上組み合わせて用いることにより得られることが本発明者らの検討により明かとなった。

【0017】（1）使用する天然パルプとしては、平滑性の出やすいサルファイトパルプ、好ましくは広葉樹サルファイトパルプを多く用いる。具体的には、特開昭60-67940号公報に記載もしくは例示の広葉樹サルファイトパルプを30重量%以上、好ましくは50重量%以上用いる。

【0018】（2）パルプの叩解条件としては、叩解機により長纖維分がなるべく少なくなるように叩解する。具体的には、例えばパルプの叩解は、JAPAN TAPP PPI紙パルプ試験方法No.52-89「紙及びパルプの纖維長試験方法」に準拠して測定される長さ加重平均纖維長を0.4mm～0.75mm、好ましくは0.45mm～0.7mm、更に好ましくは0.45mm～0.65mm、纖維長1mm以下の累積重量が70%以上、濾水度200～330CSFになるようにする。

【0019】（3）湿紙の乾燥途中に緊度プレスを用いる。具体的には、例えば特開平3-29945号公報に記載もしくは例示のような多段の緊度プレスを湿紙に行う。

【0020】（4）基紙中あるいは基紙上に、各種の水溶性ポリマー、親水性コロイド或はポリマーラテックスを含有或は塗設せしめる。具体的には、基紙中或は基紙上に各種の水溶性ポリマーもしくは親水性コロイド或はポリマーラテックスをサイズプレスもしくはタブサイズプレス或はブレード塗工、エアーナイフ塗工などの塗工によって、固形塗布量として2.2g/m²以上含有或は塗設せしめるのが好ましい。

【0021】（5）基紙を抄造後マシンカレンダー、スーパーカレンダー、熱カレンダー等を用いて少なくとも2系列以上のカレンダー処理を基紙に行う。具体的には、例えば、基紙に第1系列のカレンダー処理としてマシンカレンダー処理又は熱マシンカレンダー処理の少なくとも1種以上の処理を行い、その後第2系列以降のカレンダー処理として必要に応じて更にマシンカレンダー処理を行った後、特開平4-110939号公報に記載もしくは例示の熱ソフトカレンダー処理を行うのが好ましい。

【0022】本発明の実施に用いられる基紙を構成するパルプとしては、前記したような適切に選択された天然パルプを用いるのが有利である。天然パルプは、塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素漂白の通常の漂白処理並びにアルカリ抽出もしくはアルカリ処理および必要に応じて過酸化水素、酸素などによる酸化漂白処理など、およびそれらの組み合わせ処理を施した針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプが用いられ、また、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなどの各種のものを用いることができる。

【0023】本発明の実施に用いられる基紙中には、紙料スラリー調製時に各種の添加剤を含有せしめることができる。サイズ剤として、脂肪酸金属塩又は脂肪酸、特公昭62-7534号公報に記載もしくは例示のアルキルケテンダイマー乳化物或はエポキシ化高級脂肪酸アミド、ア

ルケニルまたはアルキルコハク酸無水物乳化物、ロジン誘導体等、乾燥紙力増強剤として、アニオン性、カチオン性或は両性のポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、植物性ガラクトマンナン等、湿潤紙力増強剤として、ポリアミンポリアミドエピクロルヒドリン樹脂等、填料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン等、定着剤として、塩化アルミニウム、硫酸バント土等の水溶性アルミニウム塩等、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、硫酸等を、その他特開昭63-204251号公報、特開平1-266537号公報等に記載もしくは例示の着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などを適宜組み合せて含有せしめるのが有利である。

【0024】本発明の実施に用いられる基紙としては、内添薬品を添加した紙料スラリーに適切な抄紙方法を採用して長網抄紙機により、均一な地合が得られるように基紙を抄造したものが好ましい。具体的には、例えば、紙料スラリーに適切なタービュレンスを与える、特開昭61-284762号公報に記載もしくは例示の様な適切な上部脱水機構を有する長網抄紙機を用いる、ウェットパートのプレスとしては、多段のウェットプレス、好ましくは3段以上のウェットプレスを行い、プレスパートの最終段にはスムージングロールを設ける、等の適切な抄紙方法を組み合わせて採用する事が好ましい。

【0025】また、本発明の実施に用いられる基紙中或は基紙上には、各種の水溶性ポリマーもしくは親水性コロイドまたはラテックス、帯電防止剤、添加剤から成る組成物をサイズプレスもしくはタブサイズプレス或はブレード塗工、エアーナイフ塗工などの塗工によって含有或は塗設せしめることができる。水溶性ポリマーもしくは親水性コロイドとして、特開平1-266537号公報に記載もしくは例示の澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルローズ系ポリマーなど、エマルジョン、ラテックス類として、石油樹脂エマルジョン、特開昭55-4027号公報、特開平1-180538号公報に記載もしくは例示のエチレンとアクリル酸（又はメタクリル酸）とを少なくとも構成要素とする共重合体のエマルジョンもしくはラテックス、ステレン-ブタジエン系、ステレン-アクリル系、酢酸ビニル-アクリル系、エチレン-酢酸ビニル系、ブタジエン-メチルメタクリレート系共重合体及びこれらのカルボキシ変性共重合体のエマルジョンもしくはラテックス等、帯電防止剤として、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化カルシウム、塩化バリウム等のアルカリ土類金属塩、コロイド状シリカ等のコロイド状金属酸化物、ポリスチレンスルホン酸塩等の有機帯電防止剤など、顔料として、クレー、カオリン、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、酸化チタンなど、pH調節剤として、塩酸、リン酸、クエン酸、苛性ソーダなど、そのほか前記した着色顔料、着色染料、蛍光増白剤などの添加剤を適宜組み合

わせて含有せしめるのが有利である。

【0026】本発明の実施に用いられる基紙の厚みに関しては、特に制限はないが、その坪量は $20\text{ g}/\text{m}^2 \sim 200\text{ g}/\text{m}^2$ のものが好ましい。

【0027】また、本発明の実施に用いられる基紙としては、前記したような適切に選択されたパルプの使用、叩解後のパルプの加重平均纖維長が $0.4\text{ mm} \sim 0.75\text{ mm}$ になる叩解条件の採用、湿紙への多段の緊度プレス処理、基紙へのマシンカレンダー、スーパーカレンダー、熱ソフトカレンダー等のカレンダー処理等の組み合わせ条件の採用により、下記で規定される抄紙方向の膜厚むら指数 R_{py} が 140 mV 以下にしたものが好ましく、 132 mV 以下のものが更に好ましく、 125 mV 以下のものが最も好ましい。ここで言う膜厚むら指数 R_{py} とは、具体的には以下の如く求めた値である。測定圧力が約 $30\text{ g}/\text{ストローク}$ である2つの球状の直径約 5 mm の触針の間に試料を走行させ、試料の厚み変動を電子マイクロメーターを介し電気信号として測定するアンリツ

(株) 社製のフィルム厚み測定器を用い、電子マイクロメーターの感度レンジが $\pm 15\text{ }\mu\text{m}/\pm 3\text{ V}$ の条件で、ゼロ点調製後試料の抄紙方向に $1.5\text{ m}/\text{分}$ の定速で走査することで試料の抄紙方向の厚み変動を測定し、得られた測定値を、小野測器(株)製FFTアナライザ-CF-300型機（入力信号AC $\pm 10\text{ mV}$ 、サンプリング512点）を用いて、時間窓をハニングウィンドウ、周波数レンジを 50 Hz にした処理条件で高速フーリエ変換（FFT）して、128回の積算の加算平均によるリニアースケールでのパワースペクトル（単位：mV）を求め、 $2\text{ Hz} \sim 25\text{ Hz}$ の周波数域のリニアースケールでの各パワー値の自乗を総和して得た値に $2/3$ を掛けて $1/2$ 乗することによって求めることが出来る。なお、他の処理条件は、CF-300型機の初期設定条件で行う。

【0028】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙の基紙の一方の面はポリオレフィン樹脂（A）で被覆される。それらのポリオレフィン樹脂（A）としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等のホモポリマー、エチレン-ブチレン共重合体などの α -オレフィンの2つ以上から成る共重合体及びこれらの混合物であるが、特に溶融押し出しコーティング性および基紙との接着性の点からポリエチレン系樹脂が特に好ましい。それらのポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンとプロピレン、ブチレン等の α -オレフィンとの共重合体、カルボキシ変性ポリエチレン等及びこれらの混合物であり、各種の密度、メルトフローレート（以下単にMFRと略す）、分子量、分子量分布のものを使用できるが、通常、密度が $0.90 \sim 0.97\text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲、MFRが $0.1\text{ g}/10\text{ 分} \sim 5.0\text{ g}/10\text{ 分}$ 、好ましくは、MFRが $0.$

3 g/10分～40 g/10分の範囲のものを単独に或は混合して有利に使用できる。また、樹脂が多層構成の場合、最外層の樹脂として、例えば、MFRが5 g/10分～20 g/10分のもの、下層の樹脂として、例えば、MFRが2 g/10分～10 g/10分のものを使用するなど別の性質、構成の樹脂を使用することもできる。

【0029】本発明の目的は、ポリオレフィン樹脂

(A) としてポリエチレン系樹脂を用い、かつポリエチレン系樹脂中に下記で規定されるヘキサン抽出量が3重量%以下である高圧法低密度ポリエチレン樹脂を含有せしめることによって、顕著に達成される。本明細書で言うヘキサン抽出量とは、150℃で加工した、厚み約3.8 μmのインフレーションフィルムを15 cm×2.5 cmの短冊に切断したサンプル約2.5 gを、50℃に保ったn-ヘキサン300 mlに浸漬して2時間抽出し、前後のフィルムの重量変化から抽出前の重量に対する抽出により減少した重量の割合を求めた値（単位：重量%）である。本発明の実施に好ましく用いられる、ヘキサン抽出量が3重量%以下である高圧法低密度ポリエチレン樹脂としては、ヘキサン抽出量が2重量%以下のものが更に好ましい。また、ポリエチレン系樹脂中のヘキサン抽出量が3重量%以下である高圧法低密度ポリエチレン樹脂の含有量としては、ポリエチレン系樹脂の全重量に対して25重量%以上で効果的であるが、35重量%以上が好ましく、50重量%以上が更に好ましい。

【0030】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙の基紙のポリオレフィン樹脂(A)層を設ける側の反対側の面は、好ましくはフィルム形成能ある樹脂で被覆される。それらのフィルム形成能ある樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの熱可塑性樹脂が好ましく、中でも溶融押し出しコーティング性の点から前記したポリオレフィン樹脂が更に好ましく、ポリエチレン系樹脂が特に好ましい。また、特公昭60-17104号公報に記載もしくは例示の電子線硬化樹脂で被覆してもよい。

【0031】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙のポリオレフィン樹脂(A)の被覆厚さとしては、4 μm～100 μmの範囲が有用であるが、6 μm～50 μmの範囲が好ましく、9 μm～35 μmの範囲が特に好ましい。また、ポリオレフィン樹脂(A)が被覆される反対側の基紙面は、フィルム形成能ある樹脂で好ましくは被覆されるが、その樹脂は、表側のポリオレフィン樹脂と同様の樹脂が好ましく、その被覆厚さとしては表側の樹脂と、特にカールバランスを取る範囲で適宜設定するのが好ましく、一般に4 μm～100 μmの範囲が有用であるが、好ましくは6 μm～50 μmの範囲である。

【0032】本発明の目的は、特定の基紙上に少なくともポリオレフィン樹脂と二酸化チタン顔料とから成る二酸化チタン顔料樹脂組成物であって、且つ回転円板と固

定円板との間で混練する機構を有する連続混練押し出し機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物を含有するポリオレフィン樹脂層を被覆したポリオレフィン樹脂被覆紙によって達成される。一方、特公平1-38291号公報に記載もしくは開示のバンバリーミキサー、ニーダー等のバッチ式混練機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物や特開昭64-46749号公報に記載もしくは開示のニーディングディスクが配置された二軸混練押し出し機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物或はその他の一軸混練押し出し機を用いて製造した二酸化チタン樹脂組成物をポリオレフィン樹脂中に含有せしめても、本発明の効果は得られない。本発明の実施に用いられる二酸化チタン顔料樹脂組成物を基紙被覆用のポリオレフィン樹脂中に含有せしめる方法としては、予め二酸化チタン顔料をポリオレフィン樹脂中に一定濃度に含有させた所謂マスター・バッチを作成し、それを希釈用のポリオレフィン樹脂で所望の割合に希釈混合して使用するか、或は二酸化チタン顔料をポリオレフィン樹脂中に所望の組成比だけ含有させた所謂コンパウンドを作成して使用するのが適当である。

【0033】本発明の実施に用いられる二酸化チタン顔料樹脂組成物の製造に用いられる回転円板と固定円板との間で混練する機構を有する連続混練押し出し機としては、該機構を有するものであれば特に制限されるものではないが、二酸化チタン顔料とポリオレフィン樹脂、好ましくはポリエチレン系樹脂及び必要に応じて使用されるステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の分散剤との混練性及び二酸化チタン顔料の分散性並びに本発明の効果の点から、シリングダ内で回転してその軸方向に流体を移送するように外周部にスクリューの形成された回転軸に対して回転円板がその中心部で固着され、該回転円板の少なくとも片方の面には山と谷とが交互に放射状に形成され、この面に対向させて同軸に固定円板がシリングダに固着され且つ前記回転軸との間に隙間が形成されるように配置されると共に、該固定円板の前記回転円板に対向する面にも山と谷とが交互に放射状に形成され、該固定円板と前記回転軸との間を通して送り込まれた流体が前記両円板の谷間で両円板の境界線部によって外周方向に押し出され、前記回転円板の外周部とシリングダ内面との間を送り出されるように構成されている連続混練押し出し機が好ましく、特に前記回転円板の他方の面にも山と谷とが交互に放射状に形成されると共に、この面に対向させて前記固定円板と同様の固定円板が配置され、且つこの両面間においては、回転円板外周部からの流体が互いの山と谷との境界線部によって中心方向に送られ、且つ回転軸と固定円板との間隙から押し出されるように構成され、更にこの構成の固定円板と回転円板とがそれぞれ複数個配置されているものが更に好ましい、これらの連続混練押し出し機の具体例としては、特公昭54-24743号公報、同55-41139号公報、「合成樹脂」

Vol. 34, No. 1, p 22~p 29に記載もしくは開示のものをあげることが出来る。

【0034】本発明の実施に用いられる二酸化チタン顔料樹脂組成物の製造に用いられる二酸化チタン顔料としては、硫酸法のもの、塩素法のもの、ルチル型のもの、アナターゼ型のもの、含水金属酸化物で表面処理したもの、有機化合物で表面処理したものなど各種の二酸化チタン顔料を用いることが出来るが、適切に設計された二酸化チタン顔料が好ましい。例えば、特公昭63-11655号公報に記載もしくは例示の軽度に含水アルミナ処理した二酸化チタン顔料、特公平1-38291号公報に記載もしくは例示の特定値以下の懸濁液電気伝導度を有する二酸化チタン顔料、特公平1-38292号公報に記載もしくは例示の流体エネルギーで適切に微粉碎された二酸化チタン顔料、特開平1-105245号公報に記載もしくは例示の内部被覆された二酸化チタン顔料、特公平2-38938号公報に記載もしくは例示の特定範囲の粒子径を有する二酸化チタン顔料、特開平4-52639号公報に記載もしくは例示のアルカリ土類金属化合物を添加して焼成後酸洗する工程を経る特定範囲の粒子径を有する二酸化チタン顔料、特公昭60-3430号公報に記載もしくは例示のオルガノシリコンまたはアルカノールアミンで表面処理された二酸化チタン顔料、特公昭59-37304号公報に記載もしくは例示の多価アルコール系化合物で表面処理された二酸化チタン顔料、特公昭61-26652号公報に記載もしくは例示のオルガノポリシロキサンで表面処理された二酸化チタン顔料など各種の適切に設計された二酸化チタン顔料を用いるのが好ましい。また、本発明の実施に用いられる二酸化チタン顔料樹脂組成物としては、特公平1-38293号公報に記載もしくは例示の如く、その樹脂圧が20kg/cm²未満のものが好ましい。

【0035】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙の基紙面にポリオレフィン樹脂、好ましくはポリエチレン系樹脂を被覆する方法としては、走行する基紙上に樹脂を溶融押し出し機を用いて、そのスリットダイからフィルム状に流延して被覆する、いわゆる溶融押し出しコーティング法によって被覆するのが好ましい。その際、溶融フィルムの温度は270°C乃至330°Cであることが好ましい。スリットダイとしては、T型ダイ、L型ダイ、フィッシュテイル型ダイのフラットダイが好ましく、スリット開口径は0.1mm乃至2mmであることが望ましい。また、樹脂を基紙にコーティングする前に、基紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すのが好ましい。また、特公昭61-42254号公報に記載の如く、基紙に接する側の溶融樹脂面にオゾン含有ガスを吹きつけた後に走行する基紙に樹脂層を被覆するのが好ましい。また、基紙の両面を樹脂で被覆する場合には、表、裏の樹脂層は逐次、好ましくは連続的に、押し出しコーティングされる、いわゆるタンデム押し出しコーティング方式で基紙に被覆されるのが好ましい。また、樹脂層

面は光沢面、特公昭62-19732号公報に記載の微粗面、マット面或は綿目面等に加工することが出来る。特に、本発明の効果は、ポリオレフィン樹脂層が光沢面または微粗面であるポリオレフィン樹脂被覆紙において顕著である。

【0036】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙の樹脂層中には、各種の添加剤を含有せしめることが出来る。二酸化チタン顔料の他に酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム等の白色顔料、離型剤としてステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド等の脂肪酸アミド、二酸化チタン顔料及びその他の顔料の分散剤並びに離型剤として、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、特開平1-105245号公報に記載もしくは例示のヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、リン系、硫黄系等の各種酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セリアンブルー、フタロシアニンブルー等のブルー系の顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガンバイオレット等のマゼンタ系の顔料や染料、特公平4-2175号公報に記載もしくは例示のキナクリドン系赤味顔料、特開平2-254440号公報に記載もしくは例示の蛍光増白剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせて含有せしめることが出来る。それらの添加剤は、本発明の実施に用いられる二酸化チタン顔料樹脂組成物中に併用含有せしめるか或は別途の樹脂のマスターバッチ或はコンパウンドとして含有せしめるのが好ましい。

【0037】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙のポリオレフィン樹脂(A)層面及び必要に応じてその反対側の面、好ましくはフィルム形成能ある樹脂(B)で被覆された樹脂層面には、コロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが出来る。更に活性化処理後、特開平1-102551号公報、同1-166035号公報等に記載もしくは例示のような下引き処理を施すことが出来る。

【0038】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙のポリオレフィン樹脂(A)層面とは反対側の面、好ましくはフィルム形成能ある樹脂(B)で被覆された樹脂層面上には、コロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施した後、帯電防止、カール防止等のために各種のバックコート層を塗設することができる。また、バックコート層には、特公昭52-18020号公報、同57-9059号公報、同57-53940号公報、同58-56859号公報、特開昭59-214849号公報、同58-184144号公報等に記載もしくは例示の無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤等を適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0039】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙としては、本明細書で言う膜厚むら指数R_{py}が17.0mV以下のものが好ましく、16.0mV以下のものが更に好

ましく、150mV以下のものが更に好ましい。

【0040】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙は、各種の写真構成層が塗設されてカラー写真印画紙用、白黒写真印画紙用、写植印画紙用、電算写植印画紙用、レーザー光感光印画紙用、複写印画紙用、反転写真材料用、銀塩拡散転写法ネガ用及びポジ用、印刷材料用等各種の写真用支持体用途に用いることができる。例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀感光乳剤層を設けることができる。ハロゲン化銀感光乳剤層にカラーカプラーを含有せしめて、多層ハロゲン化銀カラー写真構成層を設けることができる。また、銀塩拡散転写法用写真構成層を設けることができる。それらの写真構成層の結合剤としては、通常のゼラチンの他に、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、多糖類の硫酸エステル化合物などの親水性高分子物質を用いることができる。また、上記の写真構成層には各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、増感色素として、シアニン色素、メロシアニン色素など、化学増感剤として、水溶性金化合物、イオウ化合物など、カブリ防止剤もしくは安定剤として、ヒドロキシトリアゾロピリミジン化合物、メルカプト一複素環化合物など、硬膜剤としてホルマリン、ビニルスルфон化合物、アジリジン化合物など、塗布助剤として、アルキルベンゼンスルфон酸塩、スルホカク酸エステル塩など、そのほか蛍光増白剤、鮮鋭度向上色素、帯電防止剤、pH調製剤、更にハロゲン化銀の生成・分散時に水溶性イリジウム、水溶性ロジウム化合物などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0041】本発明に係る写真材料は、その写真材料に合わせて「写真感光材料と取扱法」（共立出版、宮本五郎著、写真技術講座2）に記載されている様な露光、現像、停止、定着、漂白、安定などの処理を行うことが出来る。また、多層ハロゲン化銀カラー写真材料は、ベンジルアルコール、タリウム塩、フェニドンなどの現像促進剤を含む現像液で処理してもよいし、ベンジルアルコールを実質的に含まない現像液で処理することもできる。

【0042】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙は、各種の熱移行型熱転写記録受像層が塗設されて各種の熱移行型熱転写記録受像材料用支持体として用いることができる。それらの熱移行型熱転写記録受像層に用いられる合成樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、スチレンアクリレート樹脂、ビニルトルエンアクリレート樹脂等のエステル結合を有する樹脂、ポリウレタン樹脂等のウレタン結合を有する樹脂、ポリアミド樹脂等のアミド結合を有する樹脂、尿素樹脂等の尿素結合を有する樹脂、その他ポリカプロラクタム樹脂、スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポ

リアクリロニトリル樹脂等を挙げられる。これら樹脂に加えて、これらの混合物もしくは共重合体等も使用できる。

【0043】本発明に係る熱移行型熱転写記録受像層中には、上記合成樹脂の他に離型剤、顔料等を加えても良い。上記離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、テフロンパウダー等の固体ワックス類、弗素系、リン酸エステル系界面活性剤、シリコーンオイル類等が挙げられる。これら離型剤の中でシリコーンオイルが最も好ましい。上記シリコーンオイルとしては、油状の物も使用できるが、硬化型のものが好ましい。硬化型のシリコーンオイルとしては、反応硬化型、光硬化型、触媒硬化型等が挙げられるが、反応硬化型のシリコーンオイルが特に好ましい。反応硬化型シリコーンオイルとしては、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル等が挙げられる。上記反応性シリコーンオイルの添加量は、受像層中に0.1～20wt%が好ましい。上記顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛等の体质顔料が好ましい。また、受像層の厚さとしては、0.5～20μmが好ましく、2～10μmがさらに好ましい。

【0044】本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙は、各種のインク受容層が塗設されて各種のインクジェット記録材料用支持体として用いることができる。それらのインク受容層中にはインクの乾燥性、画像の鮮鋭性等を向上させる目的で各種のバインダーを含有せしめることができる。それらのバインダーの具体例としては、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、例えばフタル酸、マレイン酸、フマル酸等の二塩基酸の無水物と反応したゼラチン等の各種のゼラチン、各種ケン化度の通常のポリビニルアルコール、カルボキシ変性、カチオン変性及び両性のポリビニルアルコール及びそれらの誘導体、酸化澱粉、カチオン化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルリジウムハライド、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸メタクリル酸共重合体塩、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、アルキルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体及びそれらの塩、ポリエチレンイミン等の合成ポリマー、スチレン・ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル・マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等の酢酸ビニル系重合体ラテックス、アクリル酸エステル重合体、メタクリル酸エステル重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、スチレン・アクリル酸エステル共重合体等のアクリル系重合体または共重合

体のラテックス、塩化ビニリデン系共重合体ラテックス等或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有单量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニルコーポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤、特公平3-24906号公報、特開平3-281383号公報、特願平4-240725号公報に記載もしくは例示のアルミナゾル、シリカゾル等の無機系バインダー等をあげることができ、これらを単独或は併用して含有せしめることができる。

【0045】本発明に係わるインクジェット記録材料のインク受容層中には、バインダーの他に各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、界面活性剤として、長鎖アルキルベンゼンスルфон酸塩、長鎖、好ましくは分枝アルキルスルフォコハク酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、長鎖、好ましくは分岐アルキル基含有フェノールのポリアルキレンオキサイドエーテル、長鎖アルキルアルコールのポリアルキレンオキサイドエーテル等のノニオン系界面活性剤、特公昭47-9303号公報、米国特許3,589,906号明細書等に記載のフルオロ化した界面活性剤など、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、ポリマーの硬膜剤として、活性ハロゲン化合物、ビニルスルfonyl化合物、アジリジン化合物、エポキシ化合物、アクリロイル化合物、イソシアネート化合物等の硬膜剤、防腐剤として、特開平1-102551号公報に記載もしくは例示のP-ヒドロキシ安息香酸エステル化合物、ベンズイソチアゾロン化合物、イソチアゾロン化合物等、特開昭63-204251号公報、特開平1-266537号公報等に記載もしくは例示の着色顔料、着色染料、蛍光増白剤など、黄変防止剤としてヒドロキシメタンスルfonyl酸ソーダ、P-トルエンスルフィン酸ソーダ等、紫外線吸収剤として、ヒドロキシージーアルキルフェニル基を2位に有するベンゾトリアゾール化合物など、酸化防止剤として、特開平1-105245号公報に記載もしくは例示のポリヒンダードフェノール化合物など、鉛筆加筆剤として、澱粉粒、硫酸バリウム、二酸化珪素等の有機または無機の粒子径0.2 μm ~5 μm の微粒子、特公平4-1337号公報等に記載もしくは例示のオルガノポリシロキサン化合物、pH調節剤として、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、硫酸、塩酸、リン酸、クエン酸など、オクチルアルコール、シリコン系消泡剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0046】また、本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙は、印刷用途等その他の用途に用いることが出来る。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【0048】実施例1

広葉樹漂白クラフトパルプ70重量%及び広葉樹漂白サルファイトパルプ30重量%から成る混合パルプを叩解後のパルプの纖維長(JAPAN TAPP I紙パルプ試験方法No, 52-89「紙及びパルプ纖維長試験方法」に準拠して測定した長さ加重平均纖維長で表示して)が0.62mmになるように叩解後、パルプ100重量部に対して、カチオン化澱粉3重量部、アニオン化ポリアクリルアミド0.2重量部、アルキルケテンダイマー乳化物(ケテンダイマーとして)0.4重量部、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂0.4重量部及び適当量の蛍光増白剤、青色染料、赤色染料を添加して紙料スラリーを調製した。その後、紙料スラリーを200m/minで走行している長網抄紙機にのせ、適切なタービュレンスを与えつつ紙匹を形成し、ウェットパートで15kg/cm~100kg/cmの範囲で線圧が調節された3段のウェットプレスを行った後、スムージングロールで処理し、引き続き乾燥パートで30kg/cm~70kg/cmの範囲で線圧が調節された2段の緊度プレスを行った後、乾燥した。その後、乾燥の途中でカルボキシ変性ポリビニルアルコール4重量部、蛍光増白剤0.05重量部、青色染料0.002重量部、塩化ナトリウム4重量部及び水92重量部から成るサイズプレス液を25g/m²サイズプレスし、最終的に得られる基紙水分が絶乾水分で8重量%になるよう乾燥し、線圧70kg/cmでマシンカレンダー処理した後、引き続き表1に記載の条件で熱ソフトカレンダー処理して、坪量170g/m²の表1に記載される中心面平均粗さSRaを有するポリオレフィン樹脂被覆紙の基紙を製造した。

【0049】次に、ポリオレフィン樹脂(A)を被覆する側とは反対側の基紙面をコロナ放電処理した後、フィルム形成能ある樹脂(B)として、低密度ポリエチレン樹脂(密度0.92g/cm³、MFR=2g/10分)35重量部と高密度ポリエチレン樹脂(密度0.96g/cm³、MFR=20g/10分)65重量部から成るコンパウンド樹脂組成物を樹脂温320°Cで28μmの厚さに基紙の走行速度180m/minで溶融押し出しコーティングした。

【0050】引き続き、未被覆の基紙面をコロナ放電処理した後、該表面に下記の二酸化チタン顔料のマスターbatch(1M)、(2M)または(3M)の20重量部、希釈用の低密度ポリエチレン樹脂(密度0.92g/cm³、MFR=4.5g/10分、本明細書で言うヘキサン抽出量=3.5重量%)70重量部と希釈用の高密度ポリエチレン樹脂(密度0.97g/cm³、MFR=7.0g/10分)10重量部から成る樹脂組成物を樹脂温度325°Cで30μmの厚さに基紙の走行速度180m/min、冷却ロール温度12°Cで表1に記載の組み合わせで溶融押し出しコーティングした。なお、表、裏のポリエチレン

樹脂の溶融押し出しコーティングは、逐次押し出しコーティングが行われる、いわゆるタンデム方式で行われた。その際、該樹脂被覆紙の二酸化チタン顔料を含む樹脂層の表面は鏡面に、裏の樹脂層の面質は紙の如きマット面に加工してポリエチレン樹脂被覆紙を得た。

【0051】二酸化チタン顔料のマスターバッチとして、下記の(1M)、(2M)または(3M)を用いた。本発明におけるマスターバッチ(1M)として、低密度ポリエチレン樹脂(密度0.92g/cm³、MFR=8.5g/10分、本明細書で言うヘキサン抽出量=3.5重量%)47.5重量%と含水酸化アルミニウム(対二酸化チタンに対してAl₂O₃分として0.75重量%)で表面処理したアナーゼ型二酸化チタン顔料50重量%とステアリン酸亜鉛2.5重量%とを、回転円板と固定円板との間で混練する機構を有する、ケイ・シー・ケイ(株)製一般用KCK連続混練押し出し機で混練し、*

表 1

*冷却、ペレット化して製造した二酸化チタン顔料のマスターバッチを用いた。一方、比較用のもの(2M)として、上記低密度ポリエチレン樹脂47.5重量%と上記した二酸化チタン顔料50重量%とステアリン酸亜鉛2.5重量%とをバンバリーミキサーで混練し、冷却、ペレット化して製造した二酸化チタン顔料のマスターバッチを用いた。また、比較用のもの(3M)として、上記低密度ポリエチレン樹脂47.5重量%と上記した二酸化チタン顔料50重量%とステアリン酸亜鉛2.5重量%とを通常の二軸混練押し出し機で混練し、冷却、ペレット化して製造した二酸化チタン顔料のマスターバッチを用いた。

【0052】得られたポリエチレン樹脂被覆紙の表側の鏡面の表面状態を観察し、表1の結果を得た。

【0053】

【表1】

(注1) 試料 No.	熱ソフトカレンダー の処理条件		基紙の 中心面 平均粗さ (μm) (注2)	マスター バッチの 種類	剥離むら の発生の 程度 (注3)	ビット状 の無孔 の発生の 程度 (注4)
	温度 (°C)	線圧 (kg/cm)				
1	処理なし	処理なし	1.41	3M	×	×
2	処理なし	処理なし	1.41	2M	×	×
3	処理なし	処理なし	1.41	1M	△	×
4	100	200	1.35	3M	×	×
5	100	200	1.35	2M	×	×
○ 6	100	200	1.35	1M	△	△
○ 7	150	100	1.29	1M	△	△
8	150	200	1.24	3M	×	△
9	150	200	1.24	2M	×	△
○ 10	150	200	1.24	1M	□	□
11	200	100	1.07	3M	×	△
12	200	100	1.07	2M	×	△
○ 13	200	100	1.07	1M	□	○
○ 14	200	150	0.99	1M	□	○
15	200	200	0.94	3M	×	△
16	200	200	0.94	2M	×	△
○ 17	200	200	0.94	1M	□	◎

【0054】なお、表1中の(注1)～(注4)は、以下の通りである。

【0055】(注1)○は、本発明による試料No.を表す。

【0056】(注2)本明細書で規定された方法で測

定した、ポリオレフィン樹脂(A)を設ける側の基紙面の中心面平均粗さSRa(μm)を表す。

【0057】(注3)剥離むらの発生の程度は、ポリエチレン樹脂被覆紙の鏡面表面を斜光で観察し、視覚的に判定した。評価基準は、次のとおり。

【0058】

- ◎：剥離むらの発生がないか、又はかなり少ない。
- ：剥離むらの発生が少ない。
- ：剥離むらの発生がやや少ない。
- △：剥離むらの発生がやや多いが、実用可能である。
- ×：剥離むらの発生が多く、実用上問題がある。

【0059】(注4)ピット状の細孔の発生の程度については、ポリエチレン樹脂被覆紙の鏡面表面を三次元表面粗さ計で走査して、該樹脂被覆紙の表面状態の画像をX-Yプロッターで描いて、ピット状の細孔の発生の程度を視覚的に判定した。評価基準は、次のとおり。

【0060】◎：ピット状の細孔の発生がないか、又はかなり少ない。

- ：ピット状の細孔の発生が少ない。
- ：ピット状の細孔の発生がやや少ない。
- △：ピット状の細孔の発生がやや多いが、実用可能である。
- ×：ピット状の細孔の発生が多く、実用上問題がある。

【0061】表1から明かな如く、中心面平均粗さSRaが $1.4\mu m$ 以下である紙を基質とし、該基紙面を回転円板と固定円板との間で混練する機構を有する連続混練押し出し機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物を含有するポリエチレン樹脂で被覆した本発明におけるポリエチレン樹脂被覆紙は、剥離むらの発生が少な

く、且つピット状の細孔の発生が少ない、表面欠陥のない優れた樹脂被覆紙であることがわかる。また、本発明における基紙としては、剥離むらの改良効果及び、特にピット状の細孔の改良効果の点から、樹脂(A)を被覆する側の基紙面の中心面平均粗さSRaが $1.25\mu m$ 以下のものが好ましく、 $1.1\mu m$ 以下のものが更に好ましく、 $0.95\mu m$ 以下のものが最も好ましいことがわかる。一方、中心面平均粗さSRaが $1.4\mu m$ より大きい基紙を用いた場合や本発明外の二酸化チタン顔料樹脂組成物を用いた場合の本発明外の樹脂被覆紙は、剥離むらの発生が多かったり、ピット状の細孔の発生が多かったりして問題があることがわかる。

【0062】実施例2

実施例1の試料No.13において、希釈用の低密度ポリエチレン樹脂(密度 $0.92 g/cm^3$ 、MFR=4.5g/10分、本明細書で言うヘキサン抽出量=3.5重量%)の代わりに、本明細書で言うヘキサン抽出量が1.6重量%である低密度ポリエチレン樹脂(密度 $0.92 g/cm^3$ 、MFR 3.6g/10分)を希釈用樹脂として表2に記載の量を用いて、基紙の走行速度を180m/分、215m/分又は250m/分にする以外は実施例1の試料No.13と同様に実施した。得られた結果を表2に示す。

【0063】

【表2】

表 2

試料 No.	ヘキサン抽出量が 1.6重量%である 低密度ポリエチレン 樹脂の使用量 (wt%) (注5)	基紙の走行速度 (m/分)	剥離むらの 発生の程度 (注6)	ピット状の 細孔の発生 の程度 (注7)
18	0	180	□	○
19	0	215	△	□
20	0	250	△	△
21	25	180	○	○
22	25	215	□	□
23	25	250	□	□
24	35	180	◎	◎
25	35	215	○	○
26	35	250	○	□
27	50	180	◎	◎
28	50	215	◎	○
29	50	250	○	□
30	65	180	◎	◎
31	65	215	◎	○
32	65	250	◎	○

【0064】なお、表2中の(注5)～(注7)は、以下の通りである。

【0065】(注5)樹脂被覆紙の表側の鏡面のポリエチレン樹脂(A)層中の全ポリエチレン樹脂の重量に対するヘキサン抽出量が1.6重量%である低密度ポリエチレン樹脂の重量の割合を重量%で表示してある。

【0066】(注6)及び(注7)は、それぞれ表1中の(注3)及び(注4)と同意義である。

【0067】表2から明かな如く、ポリオレフィン樹脂(A)層中にヘキサン抽出量が3重量%以下である低密度ポリエチレン樹脂を含有せしめることにより本発明の効果が顕著に達成されることがわかる。また、その含有量としては、剥離むら及びピット状の細孔の改良効果の点から、25重量%以上が好ましく、35重量%以上が更に好ましく、50重量%以上が特に好ましいことがわかる。

【0068】実施例3

実施例2の試料No.28で用いた希釈用低密度ポリエチレン樹脂の代わりに、下記のものを同量用いる以外は実施例2の試料No.28と同様に実施した。得られた結果を表3に示す。

【0069】樹脂(イ)：実施例1で用いた希釈用低密度ポリエチレン樹脂(密度0.92g/cm³、MFR=

4.5g/10分)。

樹脂(ロ)：本明細書で言うヘキサン抽出量が3重量%である低密度ポリエチレン樹脂(密度0.92g/cm³、MFR=4.3g/10分)。

樹脂(ハ)：本明細書で言うヘキサン抽出量が2.3重量%である低密度ポリエチレン樹脂(密度0.92g/cm³、MFR=4.0g/10分)。

樹脂(ニ)：実施例2の試料No.28で用いた低密度ポリエチレン樹脂(密度0.92g/cm³、MFR=3.6g/10分)。

【0070】

【表3】

表 3

試料 No.	希釈用低密度 ポリエチレン 樹脂の種類	剥離むらの 発生の程度 (注8)	ピット状の 細孔 の発生の程度 (注9)
33	樹脂(イ)	△	□
34	樹脂(ロ)	□	□
35	樹脂(ハ)	○	○
36	樹脂(ニ)	◎	○

【0071】なお、表3中の(注8)及び(注9)は、それぞれ表1中の(注3)及び(注4)と同意義であ

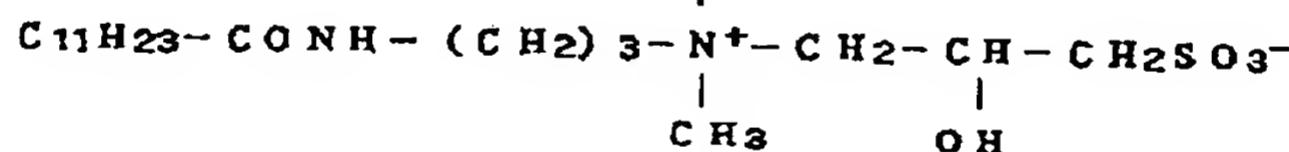
る。

【0072】表3から明かな如く、ポリオレフィン樹脂(A)中に好ましく含有せしめられる低密度ポリエチレン樹脂としては、剥離むら及びピット状の細孔の改良効果の点から本明細書で言うヘキサン抽出量が3重量%以下のものが好ましく、2.5重量%以下のものが更に好ましく、2重量%以下のものが特に好ましいことがよくわかる。

【0073】実施例4

実施例1の試料No.14において用いた、鏡面加工する表側被覆用のポリエチレン樹脂(A)層の代わりに、低密度ポリエチレン樹脂(密度 0.92 g/cm^3 、MFR=6g/10分)20重量%とエチレン成分が5モル%であるランダムポリプロピレン系樹脂(密度 0.90 g/cm^3 、MFR=28g/10分)80重量%とを二軸混練押し出し機を用いて混練押し出し後冷却し、ペレット化して製造したポリプロピレン系樹脂(密度 0.90 g/cm^3 、MFR=21g/10分)89.5重量部と実施例1で用いた二酸化チタン顔料10重量部とステアリン酸亜鉛0.5重量部とをケイ・シー・ケイ(株)製一般用KCK連続混練押し出し機で混練し、冷却、ペレット化して製造した二酸化チタン顔料コンパウンド樹脂組成物を用いる以外は実施例1の試料No.14と同様に実施した。その結果、剥離むらの発生が極めて少なく、且つピット状の細孔の発生が少ない、表面欠陥のない優れたポリプロピレン系樹脂被覆紙を得た。

*



【0076】次いで、画像材料用支持体の表側の下引層上に下記の多層ハロゲン化銀カラー写真構成層またはインクジェット受容層を塗設してハロゲン化銀カラー写真印画紙またはインクジェット記録用シートを製造した。その結果、表面欠陥がない、且つ光沢が高い優れたカラー写真印画紙またはインクジェット記録用シートを得た。

【0077】多層ハロゲン化銀カラー写真構成層は、画像材料用支持体の下引層に隣接して順に青感ハロゲン化銀乳剤層、中間層、緑感ハロゲン化銀乳剤層、紫外線吸収層、赤感ハロゲン化銀乳剤層及び保護層が位置するよう、多層塗布用Eバーから6層同時塗布された。

【0078】青感ハロゲン化銀写真構成層は、適量のヘキサクロロイリジウム(III)酸カリウムの存在下に第1熱成して製造したAgBr/AgCl=95/5なるハロゲン組成を有する平均粒子径 $0.8\mu\text{m}$ の最適感度に硫黄増感した[1,0,0]と[1,1,1]面の混晶から成る中性法ハロゲン化銀乳剤を硝酸銀量で 0.6 g/m^2 含み、更にゼラチン 1.5 g/m^2 及びイエロー発色カ

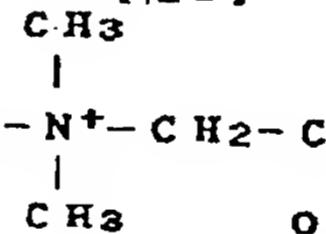
50

*【0074】実施例5

- 実施例2の試料No.31及び比較用として実施例1の試料No.2と同様にしてポリエチレン樹脂被覆紙を製造した。その際、樹脂被覆紙の裏面樹脂層にコロナ放電処理後、スチレン・無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩の25重量%水溶液8g、平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ の澱粉粒子1g、スチレン・アクリル系ラテックスの45重量%液(三井東圧株式会社製ボンロンSX-224)2g、コロイド状シリカの20重量%水分散液40g、水溶性10エポキシ化合物(長瀬産業株式会社製NER-010)の20重量%メタノール溶液1.5g及びドデシルベンゼンスルフォン酸ソーダ5重量%水溶液1gを含み、全量を水で100gに調製した配合のバックコート塗液を塗布量 3 g/m^2 (湿分)で均一にオンマシン塗布した。引き続き、樹脂被覆紙を巻き取るまでの間に、該支持体の表側の樹脂面にコロナ放電処理を施し、石灰処理ゼラチン1.5g、パラオキシ安息香酸ブチルの10重量%メタノール溶液0.3g、スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩のメタノールと水の5重量%混合液200.45g及び化1で示される両性界面活性剤の10重量%水溶液0.36gを含み、全量を水で100gに調製した配合の下引塗液をゼラチン塗布量 0.06 g/m^2 になるように均一に、オンマシン塗布して画像材料用支持体を得た。

【0075】

【化1】



プラーの他、適量の安定剤、青感用増感色素、塗布助剤、硬膜剤、増粘剤等を含む。中間層は、ゼラチン 1.5 g/m^2 の他に適量の色混り防止剤、塗布助剤、増粘剤、硬膜剤等を含む。緑感ハロゲン化銀乳剤層は、適量のヘキサクロロジウム(III)酸カリウム及びヘキサクロロイリジウム(III)酸カリウムの存在下に第1熱成して製造したAgBr/AgCl=95/5なるハロゲン組成を有する平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$ の最適感度に硫黄増感した実質的に[1,0,0]面から成る酸性法ハロゲン化銀乳剤を硝酸銀量で 0.6 g/m^2 含み、更にゼラチン 1.5 g/m^2 及びマゼンタ発色カプラーの他、適量の安定剤、緑感用増感色素、鮮鋭度向上色素、塗布助剤、硬膜剤、増粘剤等を含む。紫外線吸収層は、ゼラチン 1.5 g/m^2 の他に適量の紫外線吸収剤、塗布助剤、増粘剤、硬膜剤等を含む。

【0079】赤感ハロゲン化銀乳剤層は、緑感ハロゲン化銀乳剤と全く同様にして製造したハロゲン化銀乳剤を硝酸銀量で 0.6 g/m^2 で含み、更にゼラチン 1.5 g/m^2 及びシアン発色カプラーの他、適量の安定剤、赤感用増

(14)

特開平7-92611

25

26

感色素、鮮鋭度向上色素、塗布助剤、硬膜剤、増粘剤等を含む。保護層は、ゼラチン 1.5 g/m^2 の他に適量の塗布助剤、増粘剤、硬膜剤等を含む。

【0080】インクジェット受容層は、石灰処理ゼラチン 6 g/m^2 、メチルビニルエーテル・マレイン酸共重合体のpH7.0の5%水溶液80g及びスルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩のメタノールと水の5重量%混合液1gを含み、全量を水で160gに調整し*

*た配合の塗液を塗布量 160 g/m^2 （湿分）でEバーで塗布して設けた。

【0081】

【発明の効果】本発明により、剥離むらの発生及びピット状の細孔の発生が顕著に抑制された、表面欠陥のない平滑性に優れたポリオレフィン樹脂被覆紙、特に、画像材料用支持体用途に好適なポリオレフィン樹脂被覆紙を提供出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

D 21 H 19/38

G 03 C 1/76

1/775

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

502

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成13年8月31日(2001.8.31)

【公開番号】特開平7-92611

【公開日】平成7年4月7日(1995.4.7)

【年通号数】公開特許公報7-927

【出願番号】特願平5-287173

【国際特許分類第7版】

G03C 1/79

B29C 47/06

B32B 27/10

27/20

D21H 19/38

G03C 1/76 502

1/775

【F I】

G03C 1/79

B29C 47/06

B32B 27/10

27/20 A

G03C 1/76 502

1/775

D21H 1/22 B

【手続補正書】

【提出日】平成12年10月11日(2000.10.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然パルプを主成分とする紙を基質として、その一方の紙基質面がポリオレフィン樹脂(A)で被覆されたポリオレフィン樹脂被覆紙において、基質たる紙は、触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでの抄紙方向の中心面平均粗さSRaが1.4μm以下のものであり、更にポリオレフィン樹脂(A)は、少なくともポリオレフィン樹脂と二酸化チタン顔料とから成る二酸化チタン顔料樹脂組成物であって、且つ回転円板と固定円板との間で混練する機構を有する連続混練押し出し機を用いて製造した二酸化チタン顔料樹脂組成物を含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項2】 ポリオレフィン樹脂(A)が、ポリエチレン系樹脂である請求項1記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項3】 ポリエチレン系樹脂が、下記で規定され

るヘキサン抽出量が3重量%以下である高圧法低密度ポリエチレン樹脂を含有するものである請求項2記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。ヘキサン抽出量：150℃で加工した、厚み約38μmのインフレーションフィルムを15cm×2.5cmの短冊に切断したサンプル約2.5gを、50℃に保ったn-ヘキサン300mlに浸漬して2時間抽出し、前後のフィルムの重量変化から抽出前の重量に対する抽出により減少した重量の割合を求め、この割合をヘキサン抽出量(%)と規定する。

【請求項4】 ヘキサン抽出量が3重量%以下である高圧法低密度ポリエチレン樹脂の含有量が、全樹脂重量に対して25重量%以上である請求項3記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項5】 連続混練押し出し機が、シリンダ内で回転してその軸方向に流体を移送するように外周部にスクリューの形成された回転軸に対して、回転円板がその中心部で固着され、該回転円板の少なくとも片方の面には山と谷とが交互に放射状に形成され、この面に対向させて同軸に固定円板がシリンダに固着され、且つ前記回転軸との間に隙間が形成されるように配置されると共に、該固定円板の前記回転円板に対向する面にも山と谷とが交互に放射状に形成され、該固定円板と前記回転軸との間を通って送り込まれた流体が、前記両円板の谷間に両円板の境界線部によって外周方向に押し出され、前記

回転円板の外周部とシリンダ内面との間を送り出されるように構成されているものである請求項1、2、3または4記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【請求項6】 ポリオレフィン樹脂(A)が、被覆される側とは反対側の紙基質面がフィルム形成能ある樹脂(B)で被覆されたものである請求項1、2、3、4または5記載のポリオレフィン樹脂被覆紙。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】また、本発明の実施に用いられる基紙としては、前記したような適切に選択されたパルプの使用、叩解後のパルプの加重平均纖維長が0.4mm～0.75mmになる叩解条件の採用、湿紙への多段の緊度プレス処理、基紙へのマシンカレンダー、スーパーカレンダー、熱ソフトカレンダー等のカレンダー処理等の組み合わせ条件の採用により、下記で規定される抄紙方向の膜厚むら指数R_{py}が140mV以下にしたもののが好ましく、132mV以下のしたものが更に好ましく、125mV以下の

ものが最も好ましい。ここで言う膜厚むら指数R_{py}とは、具体的には以下の如く求めた値である。測定圧力が約30g/ストロークである2つの球状の直径約5mmの触針の間に試料を走行させ、試料の厚み変動を電子マイクロメーターを介し電気信号として測定するアンリツ(株)社製のフィルム厚み測定器を用い、電子マイクロメーターの感度レンジが±15μm/±3Vの条件で、ゼロ点調製後試料の抄紙方向に1.5m/分の定速で走査することで試料の抄紙方向の厚み変動を測定し、得られた測定値を、小野測器(株)製FFTアナライザ-CF-300型機(入力信号AC±1V、サンプリング512点)を用いて、時間窓をハニングウィンドウ、周波数レンジを50Hzにした処理条件で高速フーリエ変換(FFT)して、128回の積算の加算平均によるリニアースケールでのパワースペクトル(単位:mV)を求め、2Hz～25Hzの周波数域のリニアースケールでの各パワー値の自乗を総和して得た値に2/3を掛けて1/2乗することによって求めることが出来る。なお、その他の処理条件は、CF-300型機の初期設定条件で行う。